

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
 Display Selected Free

Dialog eLink: Order file history

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2008 Thomson Reuters. All rts. reserv.

0003506483

WPI Acc no: 1985-283896/198546

XRAM Acc no: C1985-122917

De-caffeinating black or green tea - by caffeine extn. before fermentation using liq. or compressed gas e.g. carbon dioxide under heat and pressure

Patent Assignee: HOPFENEXTRAKTION HV (HOPF-N)

Inventor: WOLNZACH D E

Patent Family (2 patents, 1 & countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 3414767	A	19851107	DE 3414767	A	19840418	198546	B
DE 3414767	C	19890615	DE 3414767	A	19840418	198924	E
			DE 3414767	A	19840418		

Priority Applications (no., kind, date): DE 3414767 A 19840418

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
DE 3414767	A	DE	9	0	
DE 3414767	C	DE		0	

Alerting Abstract DE A

In the prepn. of decaffeinated black or green tea, (a) the green leaves are treated, before fading or after steaming, with a compressed or liquefied gas, as solvent for the caffeine, at 20-80 deg.C and at up to 300 bar. (b) The leaves are either (i) allowed to fade, rolled, fermented or dried to prepare black tea or (ii) steamed leaves are rolled and dried to prepare green tea.

(i) The charged solvent is freed from caffeine by reducing its dissolving power and is opt. recycled. The dissolving power of the solvent is reduced esp. by adsorption. Extn. and adsorption take place at the same pressure and temp.. (ii) The solvent for the caffeine is esp. liq. or super-critical CO2.

ADVANTAGE - Caffeine extn. before fermentation prevents a loss in aroma and taste.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: DE; CAFFEINATE; BLACK; GREEN; TEA; CAFFEINE; EXTRACT; FERMENTATION; LIQUID; COMPRESS; GAS; CARBON; DI; OXIDE; HEAT; PRESSURE

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A23F-003/36			Main		"Version 7"

ECLA: A23F-003/36E, B01D-011/02B

File Segment: CPI

DWPI Class: D13

Manual Codes (CPI/A-N): D03-D

Derwent WPI (Dialog& File 352): (c) 2008 Thomson Reuters. All rights reserved.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected
 Format Free

© 2008 Dialog, a Thomson business

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 34 14 767 A 1**

⑤① Int. Cl. 4:
A 23 F 3/36

②① Aktenzeichen: P 34 14 767.5
②② Anmeldetag: 18. 4. 84
④③ Offenlegungstag: 7. 11. 85

DE 34 14 767 A 1

⑦① Anmelder:
Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co, 8069
Wolnzach, DE

⑦④ Vertreter:
Wager, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

⑦② Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

⑤⑥ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-PS	26 37 197
DE-PS	21 27 642
DE-AS	28 27 002
DE-AS	27 27 191
US	44 11 923

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von entcoffeiniertem schwarzen oder grünen Tee

Unfermentierter Tee wird mit einem flüssigen oder verdichteten Gas, wie Kohlendioxid, als Lösungsmittel entcoffeinert.

Dazu wird der befeuchtete Tee bei Drücken bis zu 300 bar und bei Temperaturen zwischen 20 und 80° C behandelt.

DE 34 14 767 A 1

1 **Dipl.-Chem. DR. PETER WAGER**
 Patentanwalt
8 **MÜNCHEN 5, Morassstr. 8/II**
 Telefon 223762

5 Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co.
 8069 Wolnzach

10 Verfahren zur Herstellung von entcoffeiniertem schwar-
 zen oder grünen Tee

Patentansprüche

- 15 ① Verfahren zur Herstellung von entcoffeiniertem schwarzen
 oder grünen Tee, dadurch gekennzeichnet, daß man die
 grünen Blätter entweder vor dem Welken oder nach dem
 Dämpfen bei 20 bis 80°C und bis zu 300 bar mit einem
20 verdichteten oder verflüssigten Gas als Lösungsmittel
 für das Coffein behandelt und sie danach in bekannter
 Weise dem Welken, Rollen, Fermentieren oder Trocknen
 zur Herstellung schwarzen Tees bzw. bei bereits ge-
 dämpften Blättern dem Rollen und Trocknen zur Herstel-
25 lung grünen Tees unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 man das beladene Lösungsmittel durch Verminderung sei-
 nes Lösungsvermögens von Coffein befreit und gewünschten-
30 falls zurückleitet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 man die Verminderung des Lösungsvermögens des Lösungs-
 mittels durch Adsorption durchführt.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 man Extraktion und Adsorption bei gleichem Druck und
 gleicher Temperatur durchführt.

- 1 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für
das Coffein flüssiges oder überkritisches Kohlendioxid
verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entcoffeinierung
5 von unfermentiertem Tee gemäß den Merkmalen des Anspruchs
1.

Es sind bereits mehrere Verfahren zur Entcoffeinierung von fermentiertem, schwarzem Tee bekannt. Dabei wird Tee-
10 blättern oder auch einem wäßrigen Aufguß das Coffein mit organischen Lösungsmitteln (z. B. chlorierten Kohlenwasserstoffen) entzogen. Verglichen mit der großen Anzahl der angebotenen Teesorten, seien es Blätterttees, Tee in Beuteln oder auch Instanttee, ist der Anteil an entcoffeiniertem
15 Tee recht gering. Das ist mindestens zum Teil darauf zurückzuführen, daß Geschmack und Aroma durch die Einwirkung der organischen Lösungsmittel beeinträchtigt werden.

Gemäß DE-PS 21 27 642 wurde demzufolge angestrebt, einen
20 vom Geschmack und Aroma her hochwertigen entcoffeinierten
Tee anzubieten. Dazu werden in einem ersten Extraktions-
schritt mit trockenem, in bezug auf Druck und Temperatur
überkritischem Kohlendioxid die Aromastoffe entzogen. In
einem zweiten Schritt wird dem angefeuchteten Tee mit eben-
25 falls überkritischem, mit Wasser gesättigtem Kohlendioxid
das Coffein entzogen. Schließlich wird dem getrockneten
Tee das in der ersten Stufe entzogene Aroma wieder auf-
imprägniert.

30 Als besonderes Merkmal wird hervorgehoben, daß die geschmacks- und farbgebenden Inhaltsstoffe des Tees, wie z. B. Gerbstoffe, Flavine und Rubigene, nicht mitextrahiert werden, d. h. im entcoffeinierten Tee verbleiben.

1 Aber auch dieses Verfahren kann nicht dem Anspruch genügen, daß Ausgangstee und bearbeiteter Tee bei der Verkostung nicht unterscheidbar sind. Sicherlich wird die Qualität des Tees durch die Vielzahl der Verfahrensschritte
5 (Aromaentzug, Anfeuchten, Entcoffeinierung, Trocknen, Aromarückführung) nicht verbessert. Eher dürfte das empfindliche Gemisch der Aromastoffe Schaden davontragen. Der Aromaentzug wird nicht vollständig sein. Durch das Anfeuchten und das anschließende Entcoffeinieren werden die restlichen
10 Aromastoffe zerstört bzw. verbleiben im abgeschiedenen Coffein. Auch ist es schwer vorstellbar, daß die extrahierten und zwischengelagerten Aromastoffe vollständig in die Blätter zurückgeführt werden können und die ursprüngliche (chemische) Umgebung wiederfinden.

15 Aus DE-PS 26 37 197 ist es bekannt, zur Verbesserung dieser Entcoffeinierung den Tee wiederum vom Aroma zu befreien und dann anzufeuchten. Danach wird beim Entcoffeinieren mit feuchtem, überkritischem CO_2 das Lösungsmittel nicht
20 durch Dichteerniedrigung vom gelösten Coffein und den gelösten Begleitstoffen befreit, sondern bei konstanten Bedingungen von Druck und Temperatur durchströmt das beladene CO_2 eine Schicht eines stark sauren Ionenaustauschers, wo das Coffein selektiv gebunden wird.

25 Trotz der selektiv durchgeführten Entcoffeinierung verschlechtert sich auch hier der Geschmack und der Aromagehalt, wie vergleichende Verkostungen zeigen.

30 Das ganze Problem kann erfindungsgemäß umgangen werden, wenn statt des fermentierten, schwarzen Tees unfermentierter Tee entcoffeiniert wird, weil das typische Aroma des schwarzen Tees erst bei der Fermentation entsteht.

35 Die Herstellung von schwarzem Tee gliedert sich schematisch (ohne Pflücken und Sortieren) in folgende Schritte:

1 1. Welken

Hierbei wird dem grünen Blatt ein Teil der Feuchtigkeit entzogen, wodurch es geschmeidiger wird.

5 2. Durch das Rollen der gewelkten grünen Blätter werden die Zellen aufgerissen.

3. Bei der Fermentation werden die Zellsäfte oxidiert (vergoren), wodurch der Tee dunkel wird und seinen typischen Geschmack erhält.

10

4. Beim Trocknen wird die Restfeuchte auf ca. 6 % herabgesetzt.

15 5. Nun erfolgt gewünschtenfalls eine Entcoffeinierung des an sich genußfertigen Produktes nach den oben geschilderten Verfahren (Aromaentzug, Anfeuchten, Entcoffeinierung, Trocknen, Rearomatisierung).

20 Der sogenannten "grüne" Tee unterscheidet sich vom schwarzen Tee dadurch, daß die Fermentation verhindert wird. Dieser Tee ist herb im Geschmack und heller im Aufguß. In der Herstellung werden in dem ersten Schritt die Blätter gedämpft, um die Tee-Fermente zu inaktivieren. Dann schließen sich Rollen und Trocknen an.

25

Erfindungsgemäß können nun sowohl entcoffeinierter grüner als auch entcoffeinierter schwarzer Tee hergestellt werden, indem den grünen Blättern vor dem Welken (Herstellung von schwarzem Tee) oder den grünen Blättern nach dem Dämpfen (Herstellung von grünem Tee) selektiv mit einem verdichteten oder verflüssigten Gas, z. B. CO₂, das Coffein entzogen wird.

30

35 Aus DE-PS 21 27 642 ist ein deutlicher Hinweis darauf

1 bekannt, daß die Entcoffeinierung unfermentierten Tees
(Spalte 1, erster Absatz der Beschreibung) nicht durch-
führbar sei. In "Handbuch der Lebensmittelchemie", Hrsg.
J. Schormüller, Springer-Verlag 1970, Band VI, Kapitel
5 "Tee und mikroskopische Untersuchung von Tee", Tabelle 10,
wird außerdem folgende Aussage über die Verfügbarkeit
des Coffeins getroffen (gebundenes Coffein = an Polyphe-
nole gebunden):

10 Zunahme des freien Coffeins während der Teeblattbearbeitung

	Zeit der Untersuchung	Wasser %	freies Coffein %	gebundenes Coffein %	Gesamt- coffein %
15	Teeblätter: unmittelbar nach dem Pflücken				
		75,26	0,58	3,66	4,24
	nach dem Welken	43,64	1,55	2,68	4,23
20	nach dem Rollen	38,25	2,69	1,82	4,51
	nach 2 1/2-stündiger Fermentation	35,57	2,72	1,39	4,11
	nach 3 1/2-stündiger Fermentation	22,19	2,57	1,68	4,25
25	nach dem Rösten (fertiger Tee)	9,67	3,20	1,07	4,27

Danach mußte man annehmen, daß aus grünen Blättern das
Coffein nicht durch eine einfache Extraktion entfernt
30 werden kann. Tatsächlich sind auch Verfahren beschrieben,
gemäß denen vor der Extraktion mit organischen Lösungs-
mitteln ein Aufschluß mit z. B. Ammoniak oder Schwefel-
dioxid erfolgt.

35 Der apparative Aufbau und das Verfahren der Extraktion
mit verflüssigten bzw. verdichteten Gasen ist aus einer
Vielzahl von Veröffentlichungen bekannt; großtechnisch

- 1 realisiert sind inzwischen die Entcoffeinierung von Rohkaffee und die Extraktion von Hopfen.

- 5 Für die folgenden, der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienenden Beispiele, wurde folgende Versuchsanordnung benutzt:

- 10 Kohlendioxid wird auf den gewünschten Druck komprimiert, in einem Wärmetauscher temperiert und durch in einem Druckbehälter vorgelegten angefeuchteten unfermentierten Tee strömen gelassen, wo sich das Lösungsmittel mit den extrahierbaren Inhaltsstoffen belädt. In einem nachfolgenden Behälter wird das Gemisch aus Lösungsmittel und gelöstem Coffein aufgetrennt. Dazu muß die Lösefähigkeit des Lösungsmittels vermindert werden z. B. durch Druckabsenkung und/oder durch Temperaturerhöhung (DE-PS 14 93 190). Hierbei werden jedoch die gelösten Anteile in ihrer Gesamtheit ausgeschieden.

- 20 Vorteilhafter und energetisch günstiger wird das Coffein möglichst selektiv adsorbiert, wobei Extraktion und Adsorption bei gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur stattfinden sollten.

- 25 Als Adsorptionsmittel für Coffein können z. B. verwendet werden: Aktivkohle, anionische und kationische Ionenaustauscher, Harze, Tonerden, Zeolithe. Die Adsorptionsmittel können auch spezifisch belegt bzw. modifiziert werden.

- 30 Als weitere Möglichkeit zur Entfernung aus dem Lösungsmittel ist es auch denkbar, das Coffein auszuwaschen oder komplex zu binden.

1 Für die Beispiele wurde ein handelsüblicher Tee der Sorte
 "Formosa Gunpowder" eingesetzt. Coffein- und Wassergehalt
 des unfermentierten Tees betrugen 1,9 bzw. 7,7 %. Der
 Tee wurde mit warmem Wasser so befeuchtet, daß der Wasser-
 5 anteil ca. 40 % ausmachte, und in einen Extraktionsautokla-
 ven eingefüllt. Nachdem die gewünschten Bedingungen von
 Druck und Temperatur eingestellt waren, wurde das Lösungs-
 mittel mit einer Kreislaufpumpe so umgewälzt, daß das Koh-
 lendioxid nach dem Durchströmen der Teeschüttung in einem
 10 nachfolgenden Adsorber an saurem Ionenaustauscher gerei-
 nigt wurde und wieder zum Tee gelangte.

In Abhängigkeit von Druck und Temperatur sind die Ver-
 suchszeiten zusammengestellt, die für eine Verminderung
 15 des Coffeingehaltes um 97 % benötigt wurden:

	Temperatur	Druck	Zeit
	(°C)	(bar)	(h)
20 Beispiel 1	80	300	2
Beispiel 2	40	300	4
Beispiel 3	20	300	4,5
Beispiel 4	20	150	5

Bei der sensorischen Verkostung wurden der Ausgangstee
 25 jeweils mit der bearbeiteten Probe sowie die Proben unter-
 einander verglichen. Der bei 80°C entcoffenierte Tee
 war recht zufriedenstellend, während die übrigen Proben
 in Geschmack und Aroma voll befriedigten.

30

35